

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

10/533536

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/043871 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C03C 17/36, 17/34, C23C 14/18

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2002/003816

(22) Date de dépôt international :

7 novembre 2002 (07.11.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SCHICHT,
Heinz [DE/DE]; Dorfstrasse 72, 06925 Bethau (DE).
SCHINDLER, Herbert [DE/DE]; Pablo-Neruda-Ring
51, 04860 Torgau (DE). SCHMIDT, Uwe [DE/DE]; Ost-
strasse 7, 04895 Falkenberg (DE). IHLO, Lars [DE/DE];
An Den Linden 50, 04889 Pfluckuff (DE).

(74) Mandataire : SAINT GOBAIN RECHERCHE; 39, quai
Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: SYSTEM OF LAYERS FOR TRANSPARENT SUBSTRATES AND COATED SUBSTRATE

(54) Titre : SYSTEME DE COUCHES POUR SUBSTRATS TRANSPARENTS ET SUBSTRAT REVÊTU

(57) Abstract: The invention relates to a system of layers for coating the surface of transparent substrates, in particular, a system of layers with low emissivity (Low-E) for glass windows, comprising at least one layer of mixed oxides produced by reactive cathodic sputtering from a metallic target alloy. The mixed oxide layer comprises ZnO, TiO₂ and at least one of the oxides Al₂O₃, Ga₂O₃ and Sb₂O₃ and finds application as upper and/or lower anti-reflection layer, partial layer of an anti-reflecting layer and/or a final finishing layer. Said system of layers is characterised by a high degree of hardness and excellent resistance to the maritime climate.

(57) Abrégé : Un système de couches pour le revêtement de surface de substrats transparents, en particulier un système de couches à faible pouvoir émissif (Low-E) pour vitres en verre, présente au moins une couche d'oxydes mixtes fabriquée par pulvérisation cathodique réactive à partir d'un alliage-cible métallique. La couche d'oxydes mixtes se compose de ZnO, TiO₂ et d'au moins l'un des oxydes Al₂O₃, Ga₂O₃ et Sb₂O₃. Elle peut servir de couche antireflet supérieure et/ou inférieure, de couche partielle d'une couche antireflet et/ou de couche de finition supérieure. Un tel système de couches se caractérise par une dureté élevée et par une très bonne résistance au climat maritime.

WO 2004/043871 A1

Système de couches pour substrats transparents et
substrat revêtu

5 L'invention se rapporte à un système de couches pour substrats transparents, en particulier pour vitres en verre, ayant au moins une couche d'oxydes mixtes en ZnO, TiO₂, fabriquée par pulvérisation cathodique réactive à partir d'un alliage-cible métallique et au
10 moins un oxyde métallique supplémentaire.

Les systèmes de couches pour vitres en verre ou autres substrats transparents présentent, en règle générale, en tant que couche fonctionnelle, une ou plusieurs couches d'argent, ainsi qu'une couche
15 antireflet supérieure et une couche antireflet inférieure en oxyde métallique. Entre les couches antireflet et la couche d'argent ou les couches d'argent, peuvent être disposées une ou plusieurs
couches supplémentaires, qui favorisent la construction
20 de la couche d'argent et/ou qui empêchent la diffusion d'éléments gênants dans la couche d'argent. En fait de systèmes de couches, il peut s'agir de systèmes de couche à faible pouvoir émissif [Low-E ou bas émissifs] à fonction d'isolation thermique et/ou de systèmes de
25 ce genre, ayant une fonction de protection solaire. Les systèmes à faible pouvoir émissif sont des systèmes de couleur neutre ayant une transmission lumineuse élevée et une transmission élevée pour la chaleur de rayonnement du soleil, dans l'optique d'une économie
30 d'énergie dans la construction. Lors de la fabrication industrielle, l'on applique les systèmes de couches à l'aide du procédé de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (sputtering).

Au cours du transport et du stockage, les couches
35 superficielles sont exposées à des sollicitations mécaniques, et avant tout, dans les pays à climat maritime, également à des sollicitations chimiques agressives. Pour augmenter la capacité de résistance mécanique et chimique du système de couches, l'on sait

comment réaliser une ou plusieurs des couches d'oxydes, en particulier la couche antireflet supérieure ou une couche partielle de la couche antireflet supérieure, en particulier la couche de finition la plus supérieure, sous la forme d'une couche d'oxyde mixte, ce qui veut dire en tant que couche composée d'un ou de plusieurs oxydes. C'est ainsi que la dureté et la résistance chimique du système de couches peuvent être améliorées.

Un système de couches à une couche d'oxydes mixtes du genre cité au début est connu par l'intermédiaire du document EP-B1-0 304 234. Dans ce cas, la couche d'oxydes mixtes se compose d'au moins deux oxydes métalliques, dont l'un est un oxyde de Ti, Zr ou Hf et dont l'autre est un oxyde de Zn, Sn, In ou Bi. La couche d'oxydes mixtes peut en l'occurrence être fabriquée par une pulvérisation simultanée à partir de plusieurs cibles métalliques différentes ou d'un alliage-cible contenant les deux métaux.

L'on sait, par l'intermédiaire du document EP-A1-0 922 681, en vue de l'augmentation de la résistance mécanique et chimique, comment réaliser la couche antireflet supérieure à partir de deux couches partielles, dont la couche partielle supérieure se compose d'un oxyde mixte à base de zinc et d'aluminium, en particulier ayant une structure de spinelle du type ZnAl_2O_4 .

Le document DE-C1-198 48 751 décrit un système de couches ayant une couche d'oxydes mixtes, qui contient, par rapport à la proportion de métaux totale, de 35 à 70 % en poids de Zn, de 29 à 64,5 % en poids de Sn et de 0,5 à 6,5 % en poids d'un ou de plusieurs des éléments Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb et Ta.

L'on connaît, à partir du document US-A-4,996,105, des systèmes de couches à couches d'oxydes mixtes de la composition $\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$. Les couches d'oxydes mixtes sont réalisées par pulvérisation d'un alliage stoechiométrique zinc-étain, pour lequel le rapport Zn:Sn est de 1,1 % atomique.

Les documents EP-A1-0 464 789 et EP-A1-0 751 099 décrivent également des systèmes de couches à couches antireflet faites d'oxydes mixtes. Dans ce cas, les couches d'oxydes mixtes à base de ZnO ou de SnO, contiennent une addition de Sn, Al, Cr, Ti, Si, B, Mg ou Ga.

A l'état de la technique appartient également le système de couches décrit dans le document EP-A1-0 593 883, dans lequel la couche antireflet supérieure est réalisée sous la forme d'une couche triple non métallique, qui se compose de deux couches d'oxyde de zinc et d'une couche d'oxyde de titane disposée entre ces dernières, qui ont été pulvérisées l'une après l'autre. La couche triple peut être recouverte d'une couche de finition supplémentaire en oxyde de titane. Les auteurs du document supposent que, pendant la procédure de dépôt du revêtement, il se forme, entre les couches d'oxyde de zinc et la couche d'oxyde de titane, une couche de titanate de zinc se situant dans le domaine sous-nanométrique, grâce à laquelle l'action de protection à l'égard des influences environnementales est renforcée. Du point de vue analytique, il n'est cependant pas possible de déceler des couches intermédiaires en titanate de zinc dans le cas de ce système de couches.

Dans le cas d'installations de revêtement industrielles, la pulvérisation de couches de titanate de zinc à partir d'alliages-cibles Zn-Ti est associée à des difficultés. Tout particulièrement au début du processus de sputtering, il se produit en effet, dans le cas de ce matériau, au niveau de la cible et des pièces de la chambre de sputtering, des dépôts isolants du point de vue électrique, qui ont pour conséquence la formation de produits défectueux et, par conséquent, des rejets de production.

L'objet fondamental de l'invention est d'améliorer encore les systèmes de couches ayant au moins une couche d'oxydes mixtes en ZnO et en TiO₂, d'une part, en ce qui concerne leur dureté et leur résistance chimique

et, d'autre part, d'éviter les difficultés se produisant lors du processus de sputtering d'alliages Zn-Ti.

Cet objet est résolu selon l'invention grâce aux
5 caractéristiques de la revendication 1.

La couche fonctionnelle du système de couches selon l'invention est de préférence une couche de nature métallique, choisie notamment parmi l'argent, l'or, le platine, avantageusement l'argent.

10 La couche d'oxydes mixtes composée selon l'invention a de préférence une épaisseur de 2 à 20 nm et peut être disposée au sein du système de couches en principe à un endroit quelconque. Elle forme de manière appropriée, toutefois, en tant que couche partielle de
15 la couche antireflet supérieure, la couche de finition proprement dite du système de couches. La couche antireflet inférieure et l'autre couche partielle de la couche antireflet supérieure peuvent se composer par
exemple de SnO_2 , de ZnO , de TiO_2 et/ou de Bi_2O_3 .

20 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, ZnO et TiO_2 sont présents dans la couche d'oxydes mixtes dans des rapports molaires de l'ordre de 1:1 à 2:1, notamment des rapports molaires de 1:1 ou 2:1, ce qui veut dire en tant que ZnTiO_3 ou en tant que
25 Zn_2TiO_4 . La proportion des oxydes Al_2O_3 , Ga_2O_3 , et/ou Sb_2O_3 dans la couche d'oxydes mixtes est de préférence de 0,5 à 8 % en poids.

Les alliages-cibles, grâce auxquels l'on peut fabriquer des couches d'oxydes mixtes de ce genre,
30 présentent, de manière correspondante, de 90 à 40 % en poids de Zn, de 10 à 60 % en poids de Ti et de 0,5 à 8 % en poids d'un ou de plusieurs des métaux Al, Ga et Sb.

L'invention a également pour objet un substrat
35 transparent revêtu du système de couches tel que décrit ci-dessus. Le substrat est avantageusement un vitrage, composé d'au moins une feuille de verre ou de matière plastique.

Dans la suite, l'on oppose trois exemples

comparatifs de systèmes de couches à couches d'oxydes mixtes fabriqués conformément à l'état de la technique, à un exemple de réalisation selon l'invention. Les systèmes de couches présentent en l'occurrence pour
5 tous les exemples la même séquence de couches et la couche d'oxydes mixtes forme, dans tous les cas, la couche de finition supérieure.

En vue de l'évaluation des propriétés des couches, l'on a effectué, dans le cas de tous les exemples, huit
10 essais différents, à savoir

1. L'essai de dureté au rayage

L'on tire en l'occurrence une aiguille chargée d'un poids à une vitesse définie sur la couche. Le poids pour lequel les rayures deviennent visibles sert de
15 mesure de la dureté au rayage.

2. L'essai Taber

La couche est sollicitée à l'aide d'un rouleau de friction d'une granulométrie définie sous une pression d'application définie et un nombre de tours
20 prédéterminé. La couche attaquée est évaluée par voie microscopique. La portion de couche non détruite est indiquée en %.

3. L'essai de lavage Erichsen conformément à la norme ASTM 2486

25 Évaluation visuelle des rayures après 1000 courses de va-et-vient.

4. L'essai de résistance aux eaux de condensation conformément à la norme DIN 50021

Évaluation visuelle des modifications de la couche
30 après 240 heures.

5. Mesure de la lumière diffractée

Après l'essai de résistance aux eaux de condensation, l'on mesure, à l'aide d'un appareil de mesure de la lumière diffractée de la société Gardner, la proportion
35 de lumière diffractée qui résulte des modifications de couche. La proportion de lumière diffractée est indiquée en %.

6. Essai EMK

Cet essai est décrit dans la publication Z.

Silikattechnik 32 (1981), page 216. Il permet une estimation relative à la qualité de passivation de la couche de finition au-dessus de la couche en argent ainsi qu'au comportement de corrosion de la couche Ag.

5 La qualité de la couche est d'autant meilleure que la différence de potentiel (en mV) entre le système de couches et l'électrode de référence est plus faible.

7. Essai au brouillard salin conformément à la norme DIN 500021 / Évaluation visuelle des modifications de
10 la couche.

8. Essai de changement du climat conformément à la norme DIN 52344 / Évaluation visuelle des modifications de couche.

L'on fera référence à ces essais dans la suite par leur
15 numérotation.

Exemple comparatif 1:

Dans une installation en défilement à magnétron industrielle, l'on a appliqué, sur des vitres en verre flotté de 4 mm d'épaisseur, un système de couches
20 conformément à l'état de la technique, ayant la séquence de couches suivante:

Verre - 20 nm de SnO_2 - 17 nm de ZnO - 11 nm de Ag - 2 nm de CrNi - 38 nm de SnO_2 - 2 nm de $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_n$.

La couche d'oxydes mixtes formant la couche de
25 finition a été appliquée par pulvérisation cathodique conformément au document DE-C1-198 48 751, à partir d'une cible métallique de la composition 68 % en poids de Zn, 30 % en poids de Sn et 2 % en poids de Sb, dans une atmosphère de gaz de travail Ar/O_2 .

30 Les essais n° 1 à 8, effectués sur ce système de couches, ont fourni les valeurs suivantes:

1. 30 - 175 g
2. 87%
3. 11 petites rayures
- 35 4. taches rouges
5. 0,23 %
6. 111 mV
7. défauts ponctuels après 24 heures
8. emplacements mats après 24 heures

Exemple comparatif 2:

Sur la même installation de revêtement, l'on a déposé la même séquence de couches sur des vitres en verre flotté de 4 mm d'épaisseur, à la seule différence de ce que la couche de finition d'oxydes mixtes a été remplacée par un oxyde mixte stoechiométrique, qui a été appliqué par pulvérisation cathodique conformément au document EP-A1-0 922 681, à partir d'un alliage-cible métallique de la composition 55 % en poids de Zn et 45 % en poids de Al. La séquence de couches était comme suit:

Verre - 20 nm de SnO_2 - 17 nm de ZnO - 11 nm de Ag - 2 nm de CrNi - 38 nm de SnO_2 - 3 nm de ZnAl_2O_4 .

Les essais ont fourni l'évaluation de couche suivante:

1. 49 -119 g
2. 83 - 90%
3. aucune rayure
- ~~4.~~ un défaut ponctuel
5. 0,26%
6. 190 mV
7. défauts ponctuels après 24 heures
8. points de corrosion après 24 heures

Exemple comparatif 3:

Pour une construction de couche identique en principe aux exemples précédents, l'on a appliqué une couche de finition d'oxydes mixtes en ZnO et en TiO_2 , dans le cas de laquelle la couche d'oxydes mixtes contenait 3 % at. de Ti, par rapport à sa teneur en métaux totale. Une couche de finition de ce genre est décrite dans le document EP-A1-0 751 099. Elle a été appliquée à partir d'une cible de la composition 97 % at. de Zn et 3 % at. de Ti sur la même installation de pulvérisation cathodique dans une atmosphère réactive de gaz de travail Ar/O_2 et a conduit à une couche d'oxydes mixtes non stoechiométrique de la composition qualitative $\text{ZnO/Zn}_2\text{TiO}_4$. Le système de couches avait la structure suivante:

Verre - 20 nm de SnO_2 - 17 nm de ZnO - 11 nm de Ag - 2

nm de CrNi - 38 nm de SnO₂ - 3 nm de ZnO/Zn₂TiO₄.

Au cours du dépôt des couches en fonctionnement réactif de pulvérisation cathodique, apparurent, après environ un fonctionnement de 2 jours avec ce matériau
5 de cible, des problèmes substantiels dans la chambre de pulvérisation cathodique correspondante, de telle sorte que le processus dut être interrompu.

Ce système de couches présentait les propriétés suivantes.

- 10 1. 112 - 193 g
- 2. 90 - 91 %
- 3. 2 rayures moyennes et 10 petites rayures
- 4. taches rouges
- 5. 0,33 %
- 15 6 130 mV
- 7. défaut ponctuels après 24 heures
- 8. points de corrosion après 24 heures

Exemple de réalisation:

— Tout comme dans le cas des exemples comparatifs,
20 l'on a appliqué par pulvérisation cathodique sur la même séquence de couches, en tant que couche de finition, la couche selon l'invention et ce, à partir d'une cible de la composition 71 % en poids de Zn, 27 % en poids de Ti et 2 % en poids de Al.

25 Pour un rapport Ar/O₂ du gaz de travail de 70:30, l'on a pu déposer une couche de Zn₂TiO₄ pour l'essentiel stoechiométrique ayant un lissé superficiel élevé. L'opération de pulvérisation cathodique s'est déroulée sans problème. Le système de couches avait la structure
30 suivante:

Verre - 20 nm de SnO₂ - 17nm de ZnO - 11 nm de Ag -
2 nm de CrNi - 38 nm de SnO₂ - 3 nm de Zn₂TiO₄:Al

Les essais ont fourni les propriétés suivantes de ce système de couches:

- 35 1. 136 -241
- 2. 91 - 92 %
- 3. 1 rayure moyenne et 3 petites rayures
- 4. aucun défaut après 360 heures
- 5. 0,25 %

6. 60 mV
 7. aucun défaut après 48 heures, premiers défauts après 55 heures
 8. aucun défaut après 24 heures, premiers défauts après 48 heures.
- 5

Le tableau suivant résume encore une fois les résultats d'essais des quatre exemples dans l'optique de fournir une vue d'ensemble :

	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3	Exemple de réalisation
Essai de résistance au rayage	30 - 175 g	49 - 119 g	112 - 193 g	136 - 241 g
Essai Taber	87 %	83 - 90%	90 - 91 %	91 - 92 %
Essai de lavage Erichsen	11 petites rayures	aucune rayure	2 rayures moyennes et 10 petites rayures	1 rayure moyenne et 3 petites rayures
Essai de résistance aux eaux de condensation	taches rouges	un défaut ponctuel	taches rouges	aucun défaut après 360 heures
Mesure de lumière diffractée	0,23 %	0,26 %	0,33 %	0,25 %
Essai EMK	111 mV	190 mV	130 mV	60 mV
Essai au brouillard salin	défauts ponctuels après 24 heures	défauts ponctuels après 24 heures	défauts ponctuels après 24 heures	premiers défauts après 55 heures
Essai de changement du climat	emplacements mats après 24 heures	points de corrosion après 24 heures	points de corrosion après 24 heures	premiers défauts après 48 heures

La comparaison avec les résultats des exemples
 Conformément à l'état de la technique montre qu'une
 5 couche d'oxydes mixtes $\text{Zn}_2\text{TiO}_4\text{:Al}$ dans le système de
 couches conduit aux propriétés remarquables suivantes:

- fonctionnement de pulvérisation cathodique sans problème
- dureté élevée de la couche
- 10 - passivation électrochimique très bonne
- résistance élevée vis-à-vis de l'humidité et des électrolytes comme par exemple vis-à-vis d'une solution de NaCl, ce qui permet de conclure à une très bonne résistance à un climat marin.

15 La série d'exemples précédents ne doit pas être considérée comme ayant un caractère limitatif et de bons résultats peuvent aussi être observés avec une couche d'oxydes mixtes où l'aluminium est remplacé par du gallium ou de l'antimoine, ou une combinaison de ces
 20 éléments, cette couche pouvant être disposée en extrême surface du système de couches ou en couches intérieure ou sous-jacente.

Revendications:

1. Système de couches pour substrats transparents, en particulier pour vitres en verre, comprenant au moins
5 une couche fonctionnelle et au moins une couche d'oxydes mixtes en ZnO , TiO_2 et au moins un oxyde supplémentaire, fabriquée par pulvérisation cathodique réactive à partir d'un alliage-cible métallique caractérisé en ce que cet oxyde supplémentaire est
10 Al_2O_3 , Ga_2O_3 et/ou Sb_2O_3 .
2. Système de couches selon la revendication 1, caractérisé en ce que ZnO et TiO_2 sont présents dans la couche d'oxydes mixtes dans un rapport molaire de l'ordre de 1:1 à 2:1.
- 15 3. Système de couches selon la revendication 2, caractérisé en ce que ZnO et TiO_2 sont présents dans la couche d'oxydes mixtes pour l'essentiel dans des rapports molaires de 1:1 ou de 2:1.
4. Système de couches selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la proportion des oxydes Al_2O_3 , Ga_2O_3 , et/ou Sb_2O_3 dans la couche d'oxydes mixtes est de 0,5 à 8 % en poids.
5. Système de couches selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 4, caractérisé en ce que
25 l'épaisseur de la couche d'oxydes mixtes est de 2 à 20 nm.
6. Système de couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche d'oxydes mixtes est la couche antireflet inférieure
30 et/ou supérieure d'un système de couches à faible pouvoir émissif [Low-E] présentant une ou plusieurs couches fonctionnelles en argent.
7. Système de couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche
35 d'oxydes mixtes est une couche partielle de la couche antireflet supérieure et/ou inférieure d'un système de couches à faible pouvoir émissif présentant une ou plusieurs couches fonctionnelles en argent.
8. Système de couches selon l'une quelconque des

revendications 1 à 7, caractérisé par une structure de couches : Substrat - SnO_2 - ZnO - Ag - CrNi - SnO_2 - $\text{Zn}_2\text{TiO}_4\text{:Al}$.

- 5 9. Système de couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche d'oxydes mixtes est fabriquée à partir d'un alliage-cible métallique ayant de 90 à 40 % en poids de Zn, de 10 à 60 % en poids de Ti et de 0,5 à 8 % en poids d'un ou de plusieurs des métaux Al, Ga et Sb.
- 10 10. Système de couches selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'alliage-cible pour la fabrication de la couche d'oxydes mixtes contient 71 % en poids de Zn, 27 % en poids de Ti et 2 % en poids d'Al.
- 15 11. Système de couches selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'alliage-cible pour la fabrication de la couche d'oxydes mixtes contient 56 % en poids de Zn, 42 % en poids de Ti et 2 % en poids d'Al.
- 20 12. Substrat transparent, notamment vitrage, revêtu d'un système de couches selon l'une quelconque des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/ 2/03816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/36 C03C17/34 C23C14/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 894 774 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 3 February 1999 (1999-02-03) page 2, line 29-39,54-58; claims 1-11 ----	1,6,7,12
X	EP 0 548 971 A (ASAHI GLASS CO LTD) 30 June 1993 (1993-06-30) page 5, line 4-25; claims 1,6,7,14; examples 1-3; table 4 ----	1,6,7,12
X	EP 0 488 048 A (ASAHI GLASS CO LTD) 3 June 1992 (1992-06-03) page 7, line 7-22; claims 1-7 ----	1,6,7,12
Y	EP 0 304 234 A (BOC TECHNOLOGIES LTD) 22 February 1989 (1989-02-22) page 2, line 34 -page 3, line 49 page 4, line 3-7; claims 1-10 ----- -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2003

Date of mailing of the international search report

23/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maurer, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/02/03816

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP 0 751 099 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 January 1997 (1997-01-02) page 3, line 17-19 page 4, line 31-50 page 5, line 40,41; claims 1-11</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members

International Application No

PCT/02/03816

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0894774	A	03-02-1999	DE 19732978 C1	19-11-1998
			AT 214041 T	15-03-2002
			DE 69804060 D1	11-04-2002
			DE 69804060 T2	22-08-2002
			EP 0894774 A1	03-02-1999
			ES 2173557 T3	16-10-2002
			PT 894774 T	30-08-2002
			US 6159621 A	12-12-2000
EP 0548971	A	30-06-1993	JP 3335384 B2	15-10-2002
			JP 5229052 A	07-09-1993
			CA 2086177 A1	27-06-1993
			DE 69220655 D1	07-08-1997
			DE 69220655 T2	16-10-1997
			EP 0548971 A1	30-06-1993
			SG 49137 A1	18-05-1998
			US 5532062 A	02-07-1996
			JP 3335599 B2	21-10-2002
			JP 2000052476 A	22-02-2000
EP 0488048	A	03-06-1992	JP 3053668 B2	19-06-2000
			JP 4357025 A	10-12-1992
			CA 2056524 A1	30-05-1992
			DE 69122046 D1	17-10-1996
			DE 69122046 T2	06-02-1997
			EP 0488048 A1	03-06-1992
			ES 2094181 T3	16-01-1997
			KR 187963 B1	01-06-1999
			SG 46590 A1	20-02-1998
			US 5532062 A	02-07-1996
			US 5419969 A	30-05-1995
			JP 3068924 B2	24-07-2000
			JP 5024149 A	02-02-1993
EP 0304234	A	22-02-1989	AU 631777 B2	10-12-1992
			AU 2052488 A	23-02-1989
			DE 3886474 D1	03-02-1994
			DE 3886474 T2	14-04-1994
			EP 0304234 A2	22-02-1989
			ES 2047553 T3	01-03-1994
			JP 2111643 A	24-04-1990
			JP 2656310 B2	24-09-1997
			US 5318685 A	07-06-1994
EP 0751099	A	02-01-1997	CA 2179853 A1	27-12-1996
			DE 69604132 D1	14-10-1999
			DE 69604132 T2	09-03-2000
			EP 0751099 A1	02-01-1997
			JP 9085893 A	31-03-1997
			US 5763064 A	09-06-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/02/03816

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C17/36 C03C17/34 C23C14/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 894 774 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 3 février 1999 (1999-02-03) page 2, ligne 29-39,54-58; revendications 1-11 ----	1,6,7,12
X	EP 0 548 971 A (ASAHI GLASS CO LTD) 30 juin 1993 (1993-06-30) page 5, ligne 4-25; revendications 1,6,7,14; exemples 1-3; tableau 4 ----	1,6,7,12
X	EP 0 488 048 A (ASAHI GLASS CO LTD) 3 juin 1992 (1992-06-03) page 7, ligne 7-22; revendications 1-7 ----	1,6,7,12
Y	EP 0 304 234 A (BOC TECHNOLOGIES LTD) 22 février 1989 (1989-02-22) page 2, ligne 34 -page 3, ligne 49 page 4, ligne 3-7; revendications 1-10 ----	1-12

	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/06/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Maurer, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/02/03816

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>EP 0 751 099 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 janvier 1997 (1997-01-02) page 3, ligne 17-19 page 4, ligne 31-50 page 5, ligne 40,41; revendications 1-11</p>	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au

des familles de brevets

Demande internationale No

PCT/JP02/03816

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0894774	A	03-02-1999	DE 19732978 C1	19-11-1998
			AT 214041 T	15-03-2002
			DE 69804060 D1	11-04-2002
			DE 69804060 T2	22-08-2002
			EP 0894774 A1	03-02-1999
			ES 2173557 T3	16-10-2002
			PT 894774 T	30-08-2002
			US 6159621 A	12-12-2000
EP 0548971	A	30-06-1993	JP 3335384 B2	15-10-2002
			JP 5229052 A	07-09-1993
			CA 2086177 A1	27-06-1993
			DE 69220655 D1	07-08-1997
			DE 69220655 T2	16-10-1997
			EP 0548971 A1	30-06-1993
			SG 49137 A1	18-05-1998
			US 5532062 A	02-07-1996
			JP 3335599 B2	21-10-2002
			JP 2000052476 A	22-02-2000
EP 0488048	A	03-06-1992	JP 3053668 B2	19-06-2000
			JP 4357025 A	10-12-1992
			CA 2056524 A1	30-05-1992
			DE 69122046 D1	17-10-1996
			DE 69122046 T2	06-02-1997
			EP 0488048 A1	03-06-1992
			ES 2094181 T3	16-01-1997
			KR 187963 B1	01-06-1999
			SG 46590 A1	20-02-1998
			US 5532062 A	02-07-1996
			US 5419969 A	30-05-1995
			JP 3068924 B2	24-07-2000
			JP 5024149 A	02-02-1993
EP 0304234	A	22-02-1989	AU 631777 B2	10-12-1992
			AU 2052488 A	23-02-1989
			DE 3886474 D1	03-02-1994
			DE 3886474 T2	14-04-1994
			EP 0304234 A2	22-02-1989
			ES 2047553 T3	01-03-1994
			JP 2111643 A	24-04-1990
			JP 2656310 B2	24-09-1997
			US 5318685 A	07-06-1994
EP 0751099	A	02-01-1997	CA 2179853 A1	27-12-1996
			DE 69604132 D1	14-10-1999
			DE 69604132 T2	09-03-2000
			EP 0751099 A1	02-01-1997
			JP 9085893 A	31-03-1997
			US 5763064 A	09-06-1998